アスファルトの加硫処理を特徴とする 活性炭の製造 (第1報)*

粒 状 活 性 炭 の 製 造

井尻隆三**, 花村智明**, 村川 喬**, 安村 均**,
小田 勝**, 早川敏夫**, 田仲千代**

Manufacturing Process of Activated Carbon Started from Asphalt through Vulcanization (Part 1) Granular Activated Carbon*

by Ryuzo Ijiri**, Tomoaki Hanamura**, Takashi Murakawa**, Hitoshi Yasumura**,
Masaru Oda**, Toshio Hayakawa** and Chiyo Tanaka**

Summary : A process to manufacture granular activated carbon from asphalt and sulfur has been developed in the fundamental study as well as in the bench scale batch system work.

This process consists of the following four steps :

1. Vulcanization : Asphalt such as vacuum residue reacts with elemental sulfur to form a non-fusible intermediate.
2. Pelleting : Vulcanized product is crushed and extruded to cylindrical pellets. The propane deasphalted residue is used as a binder.
3. Carbonization : The pellets are carbonized in the oxidative atmosphere containing oxygen to improve the mechanical strength of activated carbon.
4. Activation : The carbonized pellets are activated with steam or carbon dioxide to prepare the granular activated carbon.

As the result, the quality of the activated carbon was comparable to a commercial market product and it was confirmed that it is possible to produce granular activated carbon by this new process on a commercial scale.

1 結 言

わが国の石油の需要構造は今後次第に軽質化の方向をたどるものと考えられるが、この際過剰となる重質油の処理と有効利用は大きな問題になって来るものと思われる。一方、燃料油の低硫黄化の要請に従い重油脱硫装置の建設が進んだ結果、これから副生する回収硫黄の生産量も大きなものとなり、この有効利用も解決が急がれている問題である。

この観点に立ち、著者らはアスファルト有効利用の一環としてアスファルトと硫黄の反応を検討した結果、公害防止用に近年その需要が増加しつつある活性炭の製造を取り上げ検討した。アスファルトと硫黄の反応による活性炭の製造について

は、以前アメリカ特許¹⁾にその例が見られるが、原理的な記述のみに止まるため、この方法の工業的製造プロセスとしての可能性を、特に用途の多い粒状活性炭の製造について検討した結果、工業的に実施しうる見通しを得たので、ここに報告する。

一般に重質油の炭化に際し、酸素、硫黄、窒素などの不純物が少なく、かつ芳香族性に富んだ原料を、メソフェース球体が十分成長するような条件で炭化したとき、電極材料などに適した繊維状組織の発達した炭素質が得られるが、これと反対の原料、条件をえらんで炭化すると、生成した炭素質は乱雑な微細構造となり、したがって孔げき構造が発達し、活性炭などの中間原料に適したものになると考えられる²⁾。本研究で用いた硫黄の作用は、まさに後者の発達した孔げき構造を得ることを目的とし、加熱によりアスファルト分子内に脱水素反応と同時に架橋反応を起こさせ、これを非溶融性の硬化物とすることにより、この炭化、活性化によって吸着特性のすぐれた活性炭を収率よく得ることができる。

* 昭和 51 年 6 月 28 日受理

** 出光興産株式会社中央研究所 (292-01 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉 1280) Central Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd. (1280, Kamiizumi, Sodegaura-cho, Kimitsu-gun, Chiba-ken 292-01)

このように、アスファルトから活性炭の製造に適した構造の中間体を得るには、硫黄による脱水素、架橋反応以外に、硫酸によるスルホン化^{2),3)}や水酸化ナトリウムの添加による炭化⁵⁾によっても可能と報告されている。活性炭の工業的製造法として見た場合これら諸法の優劣は明らかでないが、石油精製の立場から見たときアスファルト、硫黄ともに石油精製の産物であり、これらの有効利用の見地から資源的により有意義であると言える。

2 実 験

2.1 原 料

原料アスファルトはクウェート原油からのもので、出光興産(株)千葉製油所の減圧蒸留残油(以下 VR と略記)またはプロパン脱れきアスファルト(以下と PDA 略記)を使用した。この諸性状および元素分析値を Table 1 に示した。

原料硫黄も同じく同社千葉製油所の硫黄回収装置よりのピル状硫黄で、純度 99.98%, 有機物 0.012%, ひ素 0.001% 以下である。

2.2 実験方法

2.2.1 製造工程

本法による粒状活性炭の製造は次の4工程に分けることができる。

(1) 加 硫 (Vulcanization)

アスファルトと硫黄をほぼ等重量混合し、210~250°C で約1時間反応させ、加熱によって軟化溶解しない多孔性物質を得る(以下この物質を「加硫物」と言う)。対アスファルト収率は約150%程度である。

(2) 造粒 (Pelleting)

加硫物を粉碎し、これにバインダーとしてアスファルト(通常は PDA)を1/5量加え、押出造粒して2~3mm径ペレットする。

(3) 炭 化 (Carbonization)

造粒したペレットを活性炭強度を上げるために酸化性雰囲気中で400°C付近まで徐々に昇温、炭化させる。本工程の炭化収率約60%である。

(4) 活性化 (Activation)

炭化したペレットをスチームまたは二酸化炭素で活性化し、粒状活性炭を得る。本工程の活性炭収率は通常の場合30~40%である。

この製造工程をフローダイアグラムにして Fig. 1 に示した。

2.2.2 基礎研究

小規模実験により本製造法の概要を把握した。

(1) 加 硫

反応装置としてかきまぜ機付ガラスフラスコ(500ml~1lセパラブルフラスコ)を用い、加熱にはマントルヒーターを用いた。VR または PDA に硫黄を加え200~250°Cに約1時間加熱した。150°C付近より気体(主として硫化水素)の発生が始まり200°C付近で激しく発泡し、反応物粘度が次第に上昇してやがてかきまぜ不能となり固化した。反応終了後冷却し、固化した加硫物を破碎して取り出した。

(2) 造 粒

基礎研究の場合は前述のようにバインダーを加えて造粒せず、加硫物を破碎し、粒径を標準ふるいにより5~12メッシュの間にそろえたものを次の炭化、活性化に使用した。

(3) 炭 化

炭化には小型回転式電気炉を用いた。反応管は石英製で外径60mm、炉内そう入長さ400mmであり、管内の軸方向温度分布のほぼ均一な部分に破碎し粒度をそろえた加硫物を石英製スパーサーに入れてそう入し、窒素または窒素・空気混合気体を流しながら3°C/minの昇温速度で400°Cまで昇温し、その後この温度に1時間保持した。反応管の回転速度は2rpm、容積率は最大50%であった。

(4) 活性化

活性化には炭化の場合と同一の小型回転式電気炉を用い、同様の実験方法によって実施し、800~1,000°Cの温度で種々活性化条件を検討した。活性化ガスとしては水蒸気と二酸化炭素を用いた。活性化の標準条件としては

水蒸気活性化 900°C, 3hr

水蒸気供給速度 1.0 g/hr・g-炭化物

二酸化炭素活性化 950°C, 2hr

二酸化炭素供給速度 3.0 Nl/hr・g-炭化物

この活性化条件では得られる活性炭の収率は約30%である。なお反応管の回転速度は1rpm、容積率は最大20%であった。

2.2.3 ペンチスケール (回分式)

Fig. 1 Process Flow Diagram for Granular Activated Carbon

① 20 L Vessel with Jacket	⑨ Circulating Pump for Thermal Liquid
② 5 L Vessel with Jacket	⑩ Blower
③ Screw Ribbon Type Agitator	⑪ Scrubbing Tower with aq. NaOH
④ Tank for Thermal Liquid	⑫ Circulating Pump for aq. NaOH
⑤ 10 kW Electric Heater	⑬ Raschig Ring Packed Column
⑥ 0.75 kW Motor with Converter	
⑦ 0.4 kW Motor with Converter	
⑧ Torque Meter	

Fig. 2 Flow Sheet of Vulcanization Process (Batch System)

① Crusher	④ Pelletizer
② Hammer Mill	⑤ Rotary Cutter
③ Kneader	⑥ Oscillating Screen

Fig. 3 Flow Sheet of Pelletizing Process

① Vaporizer of Liquid Carbon Dioxide	⑥ Electric Furnace (35 kW)
② Metering Pump for Water	⑦ Spacer Made of Graphite
③ Gas Preheater (5.0 kW)	⑧ Cooler
④ Rotary Kiln (Quartz, 2,000 × 200 φ)	⑨ Drain Separator
⑤ Thermocouple (CA)	⑩ Motor with Converter

Fig. 4 Figure of Rotary Kiln (Batch System)

前記基礎研究の結果に基づき、回分式ベンチスケール規模の研究を実施した。

(1) 加硫

加硫にはらせん翼かきまぜ機（トルクメーター付）を取りつけた容量 5 l および 20 l の SUS 304 製縦型そう（ジャケット付）を用い、加熱した熱媒油をジャケットに循環して加熱した。反応装置の概要を Fig. 2 に示す。実験方法については前述の基礎研究のときと同様であるが、この場合には使用したかきまぜ機の動力が大きかったため反応物は固化に際しその内壁から離れてかきまぜ翼に付着したので反応終了後かきまぜ翼をそう外に取り出し付着した加硫物を集めた。なおかきまぜ機は発泡を押えるため混合物を下方に押える方向に回転させた。発生する気体は洗浄塔に導き、10% 水酸化ナトリウム溶液で洗浄後放出した。加熱用熱媒油としては綜研化学製 KSK オイル 330 番を用い、加熱温度は最高 250°C であった。

(2) 造粒

造粒についてはそのフローを Fig. 3 に示した。すなわち、上記工程によって得られた加硫物を粗砕、次いで微粉碎し、これを回分式ニーダーで約 90°C に加熱しながらバインダーとして PDA を加えて混練し、次でこれを 2 mm 径ダイスより押し出して成形し、このうどん状成形物を冷却後ロータリーカッターで切断してペレットとし、ふるい分けにより 5~9 メッシュの間に粒度をそろえた。この場合のふるい下は押出成形機に、ふるい上はロータリーカッターに戻した。使用した機器は分級機のほかはすべて不二パウダル（株）の製品で、その種類および名称は次の通りである。

粗 砕 機：パルペライザー FHS-3 型

微 粉 砕 機：サンプルミル KII-1 型

ニ ー ダ ー：KDHI-10 型

押 出 成 形 機：EXDF-60 型、2 mm 径前出しスクリーン使用

ロータリーカッター：FL-200 型

分 級 機：徳寿工作所製 GS-BI 型

(3) 炭化

造粒したペレットの炭化には大型回転式電気炉を使用した。装置の概要を Fig. 4 に示した。この炉の本体は不透明石英管で外径（平均）230 mm、厚さ（平均）14 mm、長さ 2,000 mm で、この両端には石英管と同径の回転伝達管（SUS 304 製、長さ 790 mm）がある。電気炉は 3 ブロック式割型炉で内径 260 mm、長さ 1,600 mm、容量 36 kW である。実験方法は基礎研究の場合とほぼ同様であるので省略する。

(4) 活性化

炭化したペレットの活性化には上記の炭化に使用したと同一の回転式電気炉を使用した。活性化ガスは基礎研究と同様水蒸気と二酸化炭素を用いたが、二酸化炭素の場合は液化炭酸を蒸発器および調整器、フローメーターを通して供給し、予熱器にて加熱して回転炉に導いた。水蒸気の場合は定量ポンプにより水を供給し、前記予熱器で蒸発させて回転炉に導いた。その他の活性化方法は基礎研究の場合と

ほぼ同様であるので省略する。

2.3 試験方法

原料、製造中間体および活性炭の試験方法は次の通りである。

- 軟化点 JIS K 2531-1960
- 針入度 JIS K 2530-1960
- 元素分析 炭素、水素 柳本 CHN コーダー MT-2 型
硫黄 JIS K 2541-1971
- かさ密度 100 ml メスシリンダーに軽くたたいて流し込みひょう量、計算した。
- 細孔容積 水銀圧入法 使用機器はアミンコ社製ポロシメーター AMINCO-60,000
- 比表面積 窒素吸着による BET 法 使用機器は柴田理化学器械製 P-600
- ベンゼン吸着力 JIS K 1412-1958
- メチレンブルー脱色力 JIS K 1470-1967
- カラメル脱色力 JIS K 1470-1967
- ABS 価 JWVA K 113-1968
- よう素吸着力 1/10 N よう素溶液に活性炭を加え平衡濃度が 1/100 N となる点におけるよう素吸着量 (mg・I₂/g・活性炭) で示す。
- かたさ (機械的強度) JIS K 1412-1958 を少量試料かつ液相吸着炭に適用できるよう改良したもので、操作は次の通りである。
9~20 メッシュの試料を 110°C、3 時間乾燥後正確に 1 g 採取して 100 ml 三角フラスコに入れ、水 50 ml、2 mm 径ステンレス球 100 個を加え 30 分間振とう機で振とうした後、60 メッシュふるいを通し、ふるい上に残った活性炭を 110°C 3 時間乾

Table 1 Properties of Asphalt, Intermediates and Activated Carbon

Items	Softening Point (°C)	Penetration (25°C)	Elementary Analysis (%)			
			C	H	S	H/C
VR	39	210	84.3	10.4	5.3	1.47
PDA	68	7	84.2	9.7	6.7	1.37
Vulcanized Material	—	—	55.1	5.0	38.9	1.08
Carbonized Material	—	—	77.9	3.5	16.7	0.54
Activated Carbon	—	—	82.1	0.1	7.5	0.01

Table 2 Characteristics of Typical Activated Carbons

Brand of Activated Carbon	Our * Product	Market Product					Measurement
		A	B	C	D	E	
Particle Size (mm) and Shape	1.5~2 Cylindrical	0.4~1.3 Spherical	1~2 Crushed	1~2 Crushed	1~2 Crushed	1~2 Crushed	
Apparent Bulk Density (g/ml)	0.34	0.50	0.44	0.52	0.51	0.41	
Total Pore Volume (ml/g)	0.791	0.502	0.515	0.458	0.529	0.457	Hg Porosimeter
Specific Surface Area (m ² /g)	1,550	1,040	1,630	620	880	—	BET Method
Mechanical Strength (%)	87	98	91	92	—	—	Modified JIS
Benzene Adsorption Power (%)	54.0	33.9	32.7	28.8	—	—	JIS
Methylene Blue Decolourizing Power (ml)	260	160	130	90	130	250	JIS
Caramel Decolourizing Power (%)	98.7	92.6	94.2	87.1	89.1	95.0	JIS
ABS Value	35	60	50	145	—	—	JWWA
Iodine Number	1,141	754	831	678	—	—	

* Carbonization atmosphere : O₂ 4%, N₂ 96%, Activation gas : CO₂

燥後ひょう量し、この 60 メッシュふるい上残留 % を強度とする。同一試料について JIS 法と本法を比較すると、本法の方がやや高めの数値を与える場合が多い。

灰 分 JIS M 8812-1972

重金属分析 活性炭を微粉碎し、6 N 塩酸で 2 時間煮沸抽出し、その抽出液を原子吸光法により下記のように分析した。

バナジウム : JPI-55-11-74 T (BPA-クロロフォルム抽出—原子吸光法)

クロム : TOA-MIBK 抽出—原子吸光法

銅、鉄、ニッケル : DDTC-MIBK 抽出—原子吸光法

3 実験結果および考察

3.1 一般

以後の実験結果は特にことわりのない限り原料アスファルトとして VR を用い、上記回分式ベンチスケール規模でのデータを示した。

前節に記載した方法により製造した活性炭および製造中間体の元素分析値等を、原料アスファルトと比較して Table 1 に示した。硫黄による脱水素縮合反応の結果、プロセスが進むほど H/C (原子比) が減少し、これに伴って硫黄含有量も加硫物を最高として次第に減少する。なお加硫物以下の中間物は加熱により溶解せず、軟化点、針入度を示さない。

このようにして製造した粒状活性炭の性状の一例を現在市販されている A~E 社製品と比較して Table 2 に示した (A~E 社製品のデータは著者らによる実測値)。表に示す通り、加硫したアスファルトを原料とする活性炭はその細孔容積、比表面積および吸着性能において現在市販品とほぼ同等程度であるが、かさ密度が小さい欠点がある。

また Table 3 に活性炭中の重金属分、灰分および硫黄分を示した。この表より加硫したアスファルトを原料とする活性炭はその原料に起因するニッケル、バナジウム、硫黄を含むが灰分は少なく、これに比較して市販 A、B 社品のように石炭を原料とするものは鉄以外の重金属、硫黄分は少ないが灰分が多いことがわかる。鉄分の多いものは原料もしくは製造装置よりの混入によるものと考えられる。

次に得られた活性炭を実際の排水処理に応用するため

Table 3 Heavy Metals, Ash and Sulfur in Activated Carbons

Brand of Activated Carbon	Heavy Metals (ppm)					Ash (%)	Sulfur (%)
	Cr	Cu	Fe	Ni	V		
Our Product	—	10	450	65	200	0.40	8.8
Market Product A	8	—	9,450	7	77	26.8	0.25
Market Product B	2	—	1,650	7	25	5.8	0.70
Market Product C	<1	—	43	<2	<8	0.84	0.62
Market Product F	<1	—	166	4	8	0.12	0.10

Activated sludge plant feed water, Temperature 20°C, pH 7.32

Fig. 5 Adsorption Isotherm of COD

に測定した等温吸着線の一例を市販他社品と比較して Fig. 5 に示した。ここに用いた排水は製油所装置未処理排水の一つで、COD 測定は JIS K 0102-1971 (100°C 過マンガン酸カリウム法) によった。この図よりも加硫したアスファルトを原料とする活性炭が市販他社品とほぼ同程度の吸着特性を有することがわかる。

次に各工程別に問題点を追って説明する。

3.2 加硫

既述の通り、本製法の要点はそのまま炭化すれば易黒鉛化性炭素となるアスファルトに、硫黄を作用させることにより脱水素反応および架橋反応を起こさせて高分子化⁶⁾し、非溶融性の固体の状態で炭化させて難黒鉛化性炭素とすることにある。またこの反応の反応熱は 8~12 kcal/S の吸熱⁷⁾であることも知られている。従ってこの工程の要点は、アスファルトを非溶融性の固体に変える硫黄量の影響と、液状の反応混合物が固化する段階を装置的にどのようにするかとの二点が問題となる。

これらについて、先ず加硫に使用する硫黄量の影響を Table 4 に示した。ただし、この結果はアスファルトとして PDA を用いた基礎研究のデータである。この表より硫黄量の多いほど活性炭収率が高く、吸着特性もすぐれている。これは緒言でも述べたように、硫黄量の多いほど脱水素反応および架橋反応が

Table 4 Relations between Asphalt/Sulfur Ratio and Yields, Adsorption Power

PDS/S Weight Ratio	2/1	2/2	2/3
Vulcanization Yield (Based on VR) (%)	99	121	130
Activated Carbon Yield (Based on VR) (%)	20.5	31.3	42.7
Benzene Adsorption Power (%)	41.8	42.3	42.2
Methylene Blue Decolourizing Power (ml)	105	130	140

進行し、原料アスファルトの残留炭素量およびアスファルテン分が増加する。たとえば、PDA に硫黄を 5% および 10% 加え、250°C に 1 時間加熱したものの残留炭素量は、もとの PDA の 26.9% に対しそれぞれ 31.0% および 35.8% に増加し、またアスファルテン分も PDA の 9.2% に対しそれぞれ 23.2% および 41.1% に増加した。このように原料アスファルトの高分子化が進む結果、活性炭収率が向上する。また生成する炭素質の乱雑な孔げき構造も硫黄量の多いほど発達するため、活性炭の吸着特性もすぐれたものが得られると考えられる。PDA の場合、元素分析値より計算すれば、すべての水素を引き抜くための硫黄の理論必要量はアスファルト/硫黄比 2/3 であるが、非溶融性の固体に変え得る最低の硫黄量は 2/1 程度である。Table 4 からは硫黄量が多いほど望ましいが、一方発生するガス量も加えた硫黄量に比例して増加し、工業化した場合の排ガス処理の負担も増すため、以後の研究にはアスファルトと硫黄は等重量を基準とした。

次に回分式反応器におけるガス発生量とかくはんトルクの時間的变化を Fig. 6 に示した。さきに実験方法の項に述べた通り、反応液は硫黄による脱水素反応および架橋反応の進行につれて粘度が上昇し、かくはんトルクはある時点から急上昇するが、この場合のようにかくはん力が強い場合はトルクは最大値を過ぎて低下する。これは固化し始めた加硫物がこの時点でらせん翼に付着固化し、反応器壁からはく離れたことを示している。このように加硫物は比較的外力に弱いから本工程の連続プロセス化は容易である。なおこの図に見られるようにトルク変化が起こる時点ではガス発生量は時間に対してほぼ直線的であり、かくはんトルクの急上昇は全ガス発生量の 12~13% 付近から始まる。また当然のことながら加硫温度を上げればトルク急上昇までの時間は著しく短縮され、例えば 10°C 高い 220°C の場合トルク急上昇までの時間は約半分に縮まる。

Fig. 6 Change of Gas Evolution and Torque of Agitation with Reaction Time

なお加硫時に発生するガスは、ガスクロマトグラフ分析 (ポリフェニルエーテル-クロモソルブカラム, FPD 検知) の結果約 80% が硫化水素で、残りはほとんどがイソプロピルメルカプタンであった。

3.3 造粒

造粒工程は Fig. 3 に示した粉碎から分級までの各単位操作の連続であり、特に問題はない。造粒に使用するバインダー量と

活性炭強度との関係については、後で活性化の項で述べるように、バインダー量25%程度までは多いほど強度も大きい、バインダー量を多くすると吸着特性の低下が見られるため、活性炭製造の標準条件としてはバインダー量20%を用いることとした。

3.4 炭化

炭化は、造粒された加硫物の熱処理によりさらに脱水素縮合反応を完結させるとともに、難黒鉛化性炭素へと導く工程である。この場合問題となる炭化ふん囲気の影響について Table 5 に示した。なおこの図は基礎研究において打錠機により造粒した場合である。炭化ふん囲気として窒素のみの場合と、これに酸素4%共存（空気20%混入）した場合について活性炭収率、

Table 5 Effect of Carbonization Atmosphere on Characterization of Activated Carbon

Binder		PDA		VR	
Carbonization Atmosphere	N ₂ (%) O ₂ (%)	100 0	96 4	100 0	96 4
Carbonization Yield (%)		78.7	83.4	77.1	83.3
Activation Yield (%)		25.6	28.7	25.6	28.0
Methylene Blue Decolourizing Power		140	150	150	150
Benzene Adsorption Power (%)		44.8	45.9	44.8	46.0
Mechanical Strength (%)		8.2	77.9	4.1	84.2

吸着特性を比較した。この表より、炭化ふん囲気中に酸素が存在する場合、活性炭の吸着特性には差が見られないが、強度が著しく上昇し、収率もやや向上する。このような酸素の作用機構については、バインダーとして用いたアスファルトの炭化に際しての酸素の作用と考えられる。すなわち、アスファルトの酸化に関する従来の研究⁹⁾によると、比較的低温における酸化では、酸素はエステルなどの含酸素官能基としてアスファルト分子内に多く取り込まれるが、温度が高くなると分子内酸素は減少し、代って脱水素反応が著しく生じ、C-C結合も生成して来る。たとえば、350°Cにおける酸化ではエステル基に比べて約5倍のC-C結合が生成すると言う。このような説から見て、酸化ふん囲気中では脱水素反応およびC-C結合の生成による構造の三次元化が不活性ふん囲気中に比べて著しく進む結果、活性炭強度の向上に寄与するものと考えられる。またこのような構造の三次元化は当然炭化収率の向上をもたらすことも理解できる。

この場合、酸素存在量のこれ以上の増加および炭化最終温度の上昇は、ともに炉内燃焼を引き起こすため望ましくない。また昇温速度を早くすることも、炉内で造粒ペレットの融着を起こし易くなり、好ましくない。

このほか炭化工程では、タール分の生成が活性化工程よりも多く、その量は物質収支より計算すれば活性化工程の1.7倍程度であり、しかもかなり重質のものが多い。

3.5 活性化

活性化について、水蒸気を用いた場合と二酸化炭素を用いた場合とは、強度、吸着特性などに相違が見られる。まず Fig. 7 に、横軸に造粒時に加えたバインダー量を取り、原料アスファルトおよび活性化条件の機械的強度に及ぼす影響を示した（なお炭化ふん囲気は酸素4%混入）。この図よりバインダー量は多い方が、原料アスファルトとしてはPDAよりもVRの方が、また活性化には二酸化炭素より水蒸気を用いた方が、いずれも

Symbol	Material	Activation (Temp.×Time)
○	VR	Steam (900°C×3hr)
●	VR	CO ₂ (950°C×3hr)
△	PDA	Steam (900°C×3hr)
▲	PDA	CO ₂ (950°C×3hr)

Fig. 7 Relation between Binder Content and Mechanical Strength of Activated Carbon

活性炭の機械的強度が大きいことがわかる。また Fig. 7 右側に市販活性炭の強度を示したが、これと比較してもほぼ市販品と同等の強度を有することがわかる。この事実から、活性炭製造原料としてより強度の大きいVRを用いることにした。

次に水蒸気を用いた場合と二酸化炭素を用いた場合の吸着特性の比較を Fig. 8（メチレンブルー脱色力）および Fig. 9（カラメル脱色力）に示した。これらの図から明らかなように、同一活性炭収率で比較すると二酸化炭素を用いて活性化した活性炭の方が吸着性能が優れていることがわかる。また同じ傾向はベンゼン吸着力にも見られる。このように二酸化炭素活性化した活性炭の方がすぐれた吸着特性を示すことについて、さらに数種の被吸着物質について吸着実験を行い、このうち Freundlich の等温吸着線¹⁰⁾で整理できるものについて、その定数 k および $1/n$ の数値を Table 6 に示した。この表に見られるように、よう素、フェノールについても二酸化炭素活性化した方が吸着力が大きく、市販品なみの吸着特性を持っていることがわかる。

Fig. 8 Comparison of Carbon Dioxide Activation and Steam Activation 1—Methylene Blue Decolourizing Power—

Fig. 9 Comparison of Carbon Dioxide Activation and Steam Activation 2—Caramel Decolourizing Power—

Table 6 Constant Values of Freundlich's Adsorption Isotherm for Some Activated Carbons

Brand of Activated Carbon		CO ₂ Activation Product	Steam Activation Product	Market Product A	Market Product B
Iodine	k	1,110	702	730	800
	$1/n$	0.116	0.203	0.137	0.158
Phenol	k	40	23	25	46
	$1/n$	0.307	0.343	0.343	0.247
Methylene Blue	k	300	260	270	270
	$1/n$	0.048	0.050	0.053	0.062

Note: Freundlich's adsorption isotherm:

$$Q = k \cdot C^{1/n}$$

where Q : Amount of adsorption at equilibrium.

C : Equilibrium concentration.

k, n : Constants.

Table 7 Comparison of Carbon Dioxide Activation and Steam Activation. 3. Pore Size Distribution

Type of Pore	CO ₂ Activation		Steam Activation	
	ml/g	%	ml/g	%
Micro-Pore (under 100 Å)	0.173	75.9	0.121	75.2
Transitional-Pore (100~2,000 Å)	0.050	21.9	0.036	22.4
Macro-Pore (2,000~10,000 Å)	0.005	2.2	0.004	2.5
Total	0.228	100.0	0.161	100.0

さらに Table 7 に細孔分布の測定例を示した。この表から、細孔分布の形については二酸化炭素、スチーム活性化とも

に差はないが、各細孔径について細孔容積は前者が大きいことがわかる。上に述べたように、二酸化炭素活性化の方が一般に吸着力が大きい原因は、このように細孔容積が大きいためと考えられる。なおこの表から、加硫したアスファルトを原料とする活性炭はミクロポアの発達が著しいことがわかる。

活性炭の活性化に二酸化炭素を用いることは経済的に成り立たないように思われるが、近年ナフサのスチームリフォーミングによる水素製造の際に多量の二酸化炭素が副生し、利用法もなく捨てられているので、この有効利用をはかることにより十分成り立つのではないかと考えられる。

なおこのような製法の活性炭の活性化において、二酸化炭素を用いた方が細孔容積の大きい活性炭が得られる原因については明らかでない。

4 結 論

以上に述べてきたように、著者らはアスファルトに硫黄を作用させて非溶融性の硬化物とし、続いてこれを造粒、炭化、活性化することによる粒状活性炭の製造法について検討した結果、工業生産プロセスとしての見通しもあり、品質的にも各社市販品に匹敵する製品が得られることがわかった。

また製造プロセスの各工程について次のことが結論された。

(1) 原料アスファルトとしては PDA より VR の方が活性炭強度が大きく、硫黄は VR と等重量使用するのが望ましい。

(2) 造粒時のバインダーとしては PDA 20% 程度がよい。

(3) 炭化時のふん囲気は酸素 4% 程度含有するものが活性炭強度が大きい。その原因は、バインダーの炭化に際し酸素の作用により構造の三次元化が進むためと考えられる。

(4) 活性化には水蒸気よりも二酸化炭素を用いた方が細孔容積が大きく、従って吸着特性がすぐれている。

おわりに、本研究の発表を許可された出光興産(株)副社長大和 勝氏、同社中央研究所長小林黎人博士、ならびに分析の一部を担当した同社中央研究所分析室に対して御礼申し上げる。
(石油学会第 18 回研究発表会にて発表)

文 献

- 1) U.S. 2,585,454 (1952).
- 2) U.S. 2,809,938 (1957).
- 3) U.S. 2,900,351 (1959).
- 4) 真田雄三, 石油誌, 18, (8), 643 (1975).
- 5) 山口達明, 松田信吾, 深尾謹之介, 嶋田吉英, 石油誌, 18, (3), 176 (1975).
- 6) Ugo Petrossi, Pier Luigi Bocca, Pierpaolo Pacor, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 11, 214 (1972).
- 7) Smith, D.B., Schwyer, H.E., *Hydrocarbon Processing*, 46, 167 (1967).
- 8) 村山健司, アスファルト, 1, 11 (1958).